

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003908

International filing date: 07 March 2005 (07.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-070663
Filing date: 12 March 2004 (12.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09. 3. 2005.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 1 2 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 7 0 6 6 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

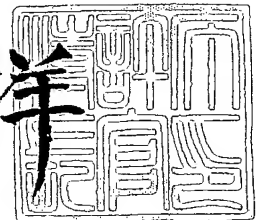
J P 2 0 0 4 - 0 7 0 6 6 3

出 願 人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン
三井化学株式会社

2 0 0 5 年 4 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 3 5 4 1 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 2004P00142
【提出日】 平成16年 3月12日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08K 3/06
C08K 5/098
C08K 5/107
C08K 5/13
C08L 7/00
C09J107/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技
術センター内
【氏名】 金田 一則

【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技
術センター内
【氏名】 厨 義典

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
【氏名】 塚本 一也

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 三井化学株式会社内
【氏名】 荒柴 伸正

【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン

【特許出願人】
【識別番号】 000005887
【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【代理人】
【識別番号】 100072051
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 興作

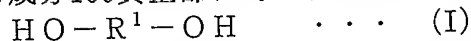
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 074997
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9712186

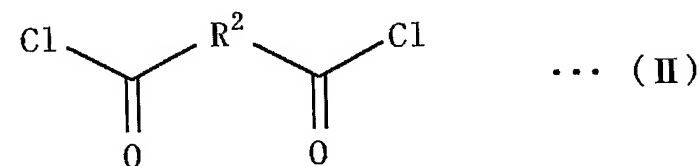
【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

ゴム成分100質量部に対し、硫黄1～10質量部と、下記式(I)：

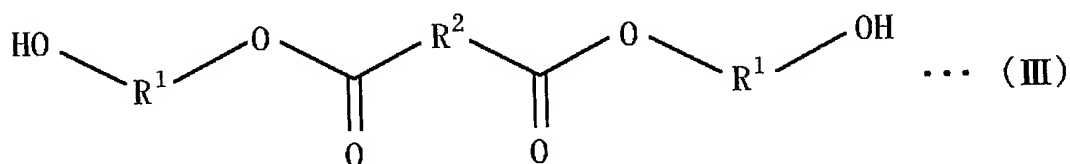


(式中、 R^1 は、炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す)で表される化合物と、下記式(II)：



(式中、 R^2 は、炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す)で表される化合物とを反応させて得られる下記式(III)：

【化 2】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す)で表される化合物0.1～10質量部とを配合してなるゴム組成物。

【請求項 2】

ゴム成分100質量部に対し、硫黄1～10質量部と、上記式(I)で表される化合物と、上記式(II)で表される化合物とを反応させて得られる上記式(III)で表される化合物がゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析のピーク面積比で50%以上を示し、且つ上記式(III)で表される化合物より保持時間が長い成分のピーク面積比が5%以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が200～2000且つ重量平均分子量が200～2500である組成物0.1～10質量部とを配合してなるゴム組成物。

【請求項 3】

前記式(I)における R^1 が2価の芳香族基であることを特徴とする請求項1又は2に記載のゴム組成物。

【請求項 4】

前記式(I)で表される化合物がレゾルシンであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 5】

前記式(II)における R^2 が、エチレン基、ブチレン基及びヘキシレン基のいずれかであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 6】

更に有機酸コバルト塩を前記ゴム成分100質量部に対しコバルト量として0.03～1質量部配合してなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 7】

前記ゴム成分が、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方よりなることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 8】

前記ゴム成分が、50質量%以上の天然ゴム及び残部合成ゴムよりなることを特徴とする

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のゴム組成物。

【請求項 9】

上記式(III)で表される化合物を含む接着性向上剤。

【請求項 10】

上記式(I)で表される化合物と、上記式(II)で表される化合物とを反応させて得られる上記式(III)で表される化合物がゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析のピーク面積比で50%以上を示し、且つ上記式(III)で表される化合物より保持時間が長い成分のピーク面積比が5%以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が200～2000且つ重量平均分子量が200～2500である組成物を含む接着性向上剤。

【書類名】明細書

【発明の名称】ゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気入りタイヤや工業用ベルト等のゴム物品に用いられるスチールコード等の金属補強材との接着耐久性に優れたゴム組成物に関し、更に詳しくは、ゴム配合時の加工性が良好であり、混合、保管条件に左右されず、ゴム組成物の経時変化が小さく、金属補強材に対する初期接着性及び耐湿熱接着性が安定且つ良好な金属補強材コーティングゴム用ゴム組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

自動車用タイヤ、コンベアベルト、ホース等、特に強度が要求されるゴム製品には、ゴムを補強して強度及び耐久性を向上させる目的で、スチールコード等の金属補強材をゴム組成物で被覆した複合材料が用いられている。該ゴム-金属複合材料が高い補強効果を発揮して信頼性を得るためには、ゴム-金属補強材間に安定した経時変化の少ない接着が必要である。かかる複合材料を得るために、亜鉛、黄銅、真鍮等でメッキされたスチールコード等の金属補強材を、硫黄を配合したゴム組成物に埋設し、加熱加硫時にゴムの加硫と同時に接着させる、いわゆる直接加硫接着が広く用いられており、これまで、該直接加硫接着におけるゴム-金属補強材間の接着性、特に耐湿熱接着性を向上させるための様々な検討が行われている。

【0003】

例えば、重量平均分子量が3,000~45,000のレゾルシン骨格を有する混合ポリエステルからなる接着剤が報告されている（特許文献1参照）。

【0004】

しかしながら、分子量が大きな混合ポリエステルは、RF樹脂と比較してゴムとの相溶性が改善されるものの、完全に満足できるものとはなっていない。更に、高分子量の混合ポリエステルをゴムに配合すると、配合ゴムの粘度が上昇し、加工性が低下するといった問題があり、耐湿熱接着性も十分なものとはなっていない。

【0005】

また、レゾルシン又は、レゾルシンとホルムアルデヒドとを縮合して得られるレゾルシン-ホルムアルデヒド樹脂（以下、「RF樹脂」と略記する）を耐湿熱接着性向上の目的で配合したゴム組成物が報告されている（特許文献2参照）。RF樹脂を配合することで、スチールコードとゴムとの耐湿熱接着性は、確かに飛躍的に向上する。

【0006】

しかしながら、レゾルシンやRF樹脂は極性が非常に高いためゴムとの相溶性に乏しく、混合、配合、保管時の条件によって、レゾルシンやRF樹脂が析出する、所謂ブルームが発生するため、配合ゴムの経時変化が大きく、安定して接着性を発現させることが困難であった。

【0007】

【特許文献1】特開平7-118621号公報

【特許文献2】特開2001-234140号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、ゴム成分に配合する際の加工性と高い耐湿熱接着性を維持しつつ、レゾルシンやRF樹脂を配合した際に見られるブルームが抑制されており、経時変化が小さく安定した接着性を発現することが可能なゴム組成物を提供することにある。

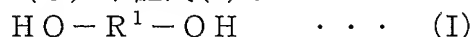
【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定構造の化合物からなる組成物をゴム成分に所定量配合したゴム組成物が、レゾルシンやRF樹脂を配合したゴム組成物と同等の耐湿熱接着性及び加工性を維持しつつ、該ゴム組成物の問題点であるブルームの発生が抑制されており、配合、貯蔵等の条件によらず安定した接着性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

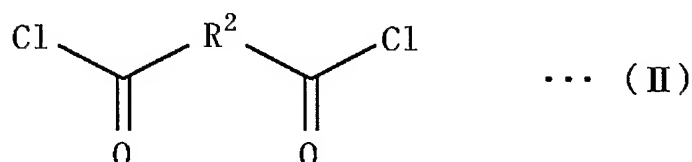
【0010】

即ち、本発明のゴム組成物は、(A) ゴム成分100質量部に対し、(B) 硫黄1～10質量部と、(C) 下記式(I)：



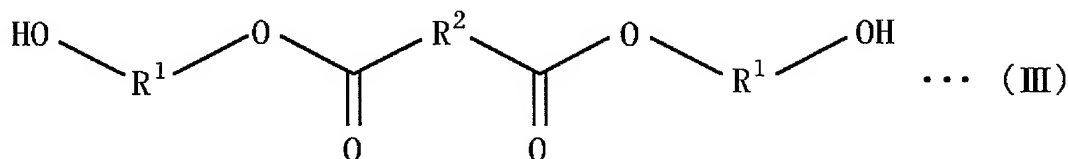
(式中、 R^1 は、炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す) で表される化合物と、下記式(II)：

【化1】



(式中、 R^2 は、炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す) で表される化合物とを反応させて得られる下記式(III)：

【化2】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す) で表される化合物0.1～10質量部とを配合してなることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の他のゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対し、硫黄1～10質量部と、上記式(I)で表される化合物と、上記式(II)で表される化合物とを反応させて得られる上記式(III)で表される化合物がゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析のピーク面積比で50%以上を示し、且つ上記式(III)で表される化合物より保持時間が長い成分のピーク面積比が5%以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が200～2000且つ重量平均分子量が200～2500である組成物0.1～10質量部とを配合してなることを特徴とする。

【0012】

本発明のゴム組成物の好適例においては、前記式(I)における R^1 が2価の芳香族基である。ここで、前記式(I)で表される化合物としては、レゾルシンが特に好ましい。

【0013】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記式(II)における R^2 が、エチレン基、ブチレン基及びヘキシレン基のいずれかである。

【0014】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、上記ゴム組成物は、更に有機酸コバルト塩を前記ゴム成分100質量部に対しコバルト量として0.03～1質量部配合してなる。

【0015】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム成分は、天然ゴム及びポリイソプレンゴム(IR)の少なくとも一方よりなる。

【0016】

本発明のゴム組成物の他の好適例においては、前記ゴム成分は、50質量%以上の天然ゴム（NR）及び残部合成ゴムよりなる。

【0017】

また、本発明は、接着性向上剤を提供するものであり、即ち、本発明の第1の接着性向上剤は、上記式(III)で表される化合物を含むことを特徴とし、本発明の第2の接着性向上剤は、上記式(I)で表される化合物と、上記式(II)で表される化合物とを反応させて得られる上記式(III)で表される化合物がゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析のピーク面積比で50%以上を示し、且つ上記式(III)で表される化合物より保持時間が長い成分のピーク面積比が5%以下であり、ポリスチレン換算の数平均分子量が200~2000且つ重量平均分子量が200~2500である組成物を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、配合時の加工性と高い耐湿熱接着性を維持しながら、スチールコード等の金属補強材との初期接着性及び耐湿熱接着性の経時変化が抑制されたゴム組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のゴム組成物は、ゴム成分100質量部に対し、硫黄1~10質量部と、上記式(I)で表される化合物と、上記式(II)で表される化合物とを反応させて得られる上記式(III)で表される化合物0.1~10質量部とを配合してなることを特徴とする。

【0020】

本発明のゴム組成物のゴム成分としては、ゴム弾性を示すものであれば特に制限はないが、天然ゴムの他；ビニル芳香族炭化水素／共役ジエン共重合体、ポリイソプレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム等の合成ゴム等の公知のゴムの総てを用いることができる。該ゴム成分は1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。金属補強材との接着特性及びゴム組成物の破壊特性の観点から、該ゴム成分は、天然ゴム及びポリイソプレンゴムの少なくとも一方よりなるか、50質量%以上の天然ゴムを含み残部が合成ゴムであるのが好ましい。

【0021】

本発明のゴム組成物に配合される硫黄の配合量は、ゴム成分100質量部に対して1~10質量部の範囲であり、3~8質量部の範囲が好ましい。硫黄の配合量がゴム成分100質量部に対して1質量部以上であると、スチールコード等の金属補強材との接着性の点で好ましく、10質量部以下であると、過剰な接着層の生成が抑制されるため、接着性が低下しないので好ましい。

【0022】

本発明のゴム組成物に配合される式(III)で表される化合物を製造する方法に制限はないが、例えば、上記式(I)で表される化合物と上記式(II)で表される化合物とを塩基性化合物の存在下で反応させることにより該化合物を製造することができる。

【0023】

式(I)において、 R^1 は、炭素数2~12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基であり、2価の脂肪族基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等を、2価の脂環式基としては、シクロヘキシレン基等を、2価の芳香族基としては、フェニレン基、キシリレン基等を例示することができる。これら置換基の中でも、2価の芳香族基が好ましく、式(I)で表される化合物がレゾルシンであるのが最も好ましい。

【0024】

式(II)において、 R^2 は、炭素数2~12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基であり、2価の脂肪族基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基（ヘキサメチレン基等を包含する）等を例示することができ、2価の脂環式基及び芳香族

基としては、式(I)における R^1 で例示したものが挙げられる。これら置換基の中でも、2価の脂肪族基が好ましく、2価の脂肪族基の中でも、エチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基が特に好ましい。

【0025】

式(I)で表される化合物及び式(II)で表される化合物の使用量としては、式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物とのモル比が5:1~30:1となる量を用いることができる。この範囲内のモル比で式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物を反応させることにより、組成物を構成する各成分の含有量が異なる種々の組成物を製造することができる。

【0026】

上記塩基性化合物としては、塩基性を示し、且つ式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物との反応を阻害しない化合物であれば特に制限されないが、通常は、ピリジン、ジメチルアニリン等の3級アミンが用いられる。塩基性化合物の使用量は、式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物との反応により生成する塩酸と等モル以上を使用する。

【0027】

前記反応には、通常、反応原料を溶解させること等を目的として溶媒を用いる。溶媒としては、上記塩基性化合物をそのまま溶媒として使用しうるが、式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物との反応を阻害しないものであれば特に制限されない。このような溶媒としては、例えば、ジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル系溶媒が挙げられる。

【0028】

反応温度は、式(I)で表される化合物と式(II)で表される化合物の反応が進行し、目的とする組成物が得られる限り特に制限されないが、通常、反応温度は0~60℃であり、好ましくは0~25℃である。

【0029】

前記反応により得られる反応混合物から、反応混合物中に存在する式(I)で表される化合物等の不要成分を除去することにより、式(III)で表される化合物を得ることができる。反応混合物中に存在する式(I)で表される化合物等の不要成分の除去は、公知の方法、例えば、蒸留で除去可能な成分は減圧蒸留等の手段により除去し、残留物を水若しくは適当な有機溶剤で洗浄又は抽出する方法等で行うことができる。

【0030】

前記のようにして得られる式(III)で表される化合物において、反応混合物中に存在する式(I)で表される化合物等の不要成分の除去は完全に行う必要は無く、式(III)で表される化合物を主体とする組成物であっても構わないが、式(III)で表される化合物の含有量は、GPC分析のピーク面積比で50%以上の組成物であることが好ましく、80%以上の組成物であるのが更に好ましい。式(III)で表される化合物が50%以上の組成物であると、本発明のゴム組成物の湿熱接着性が向上する点で好ましい。

【0031】

更に、GPC分析において組成物中の式(III)で表される化合物より保持時間が長い成分のピーク面積比が5%以下であることが好ましい。式(III)で表される化合物より保持時間が長い成分のピーク面積比が5%以下であると組成物の吸湿性が小さくなるため、組成物自体の保存性やハンドリング性が向上する点、及びゴム成分への配合時に組成物がブルームしにくくなる点で好ましい。

【0032】

本発明のゴム組成物中における式(III)で表される化合物の配合量は、ゴム成分100質量部に対して0.1~10質量部の範囲であり、0.3~6質量部の範囲が好ましい。式(III)で表される化合物の配合量がゴム成分100質量部に対して0.1質量部以上であると、ゴム組成物の湿熱接着性が向上し、10質量部以下であると、式(III)で表される化合物のブルームを抑制できる点で好ましい。

【0033】

本発明のゴム組成物には、更に有機酸コバルト塩を配合することができる。該有機酸コバルト塩としては、例えば、ナフテン酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ロジン酸コバルト、バーサチック酸コバルト、トール油酸コバルト等が挙げられる。該有機酸コバルト塩は、有機酸の一部をホウ酸等で置き換えた複合塩でもよい。具体的には、マノボンド（商標：OM Group Inc. 製）等が挙げられる。有機酸コバルト塩の配合量としては、上記ゴム成分100質量部に対してコバルト量として0.03～1質量部配合するのが好ましい。有機酸コバルト塩の配合量がゴム成分100質量部に対してコバルト量として0.03質量部以上であると、ゴム組成物と金属補強材との接着性が向上し、1質量部以下であると、ゴム組成物の老化が抑制される。

【0034】

本発明のゴム組成物には、上記化合物、ゴム成分、硫黄、有機酸コバルト塩の他、カーボンブラック及びシリカ等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤、ヘキサメチレンテトラミン、ペンタメトキシメチルメラミン、ヘキサメチレンメチルメラミン等のメトキシメチル化メラミン等のメチレン供与体、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤等のゴム業界で通常使用される配合剤を通常の配合量で適宜配合することができる。本発明のゴム組成物の調製方法に特に制限はなく、例えば、バンバリーミキサーやロール等を用いて、ゴム成分に、上記化合物、硫黄、有機酸コバルト塩及び各種配合剤を練りこんで調製することができる。

【0035】

本発明のゴム組成物と接着される金属補強材は、ゴムとの接着を良好にするために黄銅、亜鉛、或いはこれらにニッケルやコバルトを含有する金属でメッキ処理されているのが好ましく、黄銅メッキ処理されているのが特に好ましい。

【0036】

本発明のゴム組成物は、直接加硫接着の際、接着性向上剤として、金属補強材との接着性を飛躍的に向上させることができる。

【0037】

本発明のゴム組成物に配合される化合物は、レゾルシンやRF樹脂に比べゴム成分と混ざり易いという特徴がある。そのため、該化合物を配合したゴム組成物は、レゾルシンやRF樹脂を配合したゴム組成物よりもブルームしにくい傾向がある。これは、本発明のゴム組成物に配合される化合物が、レゾルシンやRF樹脂に比べて極性が低いためであると推定される。更に、本発明のゴム組成物は、経時変化が少なく、貯蔵期間に関わらず安定した接着性を発現する。

【0038】

以下に、製造例、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0039】

(製造例)

レゾルシン 55g (0.5mol) をピリジン 100g に溶解させた溶液を氷浴上で15℃以下に保ちながら、塩化アジポイル 9.15g (0.05mol) を徐々に滴下した。滴下終了後、得られた反応混合物を室温まで昇温し、一昼夜放置して反応を完結させた。反応混合物から、溶媒を減圧下で留去し、残留物に水 200g を加えて氷冷すると固体が析出した。析出した固体をろ過し、水洗し、減圧乾燥して、固体 14g を得た。この固体をGPCで分析した結果、この固体は、数平均分子量が440で、重量平均分子量が500であり、この固体中にはアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルが主成分として含まれていた。GPC分析により、この固体中のアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルのピーク面積比は89%であり、アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルより保持時間が長い成分のピーク面積比は1.3%であった。得られた組成物のGPCチャートを図1に示す。

【0040】

なお、GPCの測定条件は、次の通りである。

カラム : Shodex KF804L (昭和電工製) を3本直列に連結したもの
カラム温度 : 40℃
溶離液 : テトラヒドロフラン
溶離液の流速 : 流量1mL/分
検出器 : 示差屈折計

【0041】

(製造例で製造した組成物の精製例)

アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルを主成分とする組成物を分取用装置を備えた液体クロマトグラフィーで下記の条件で処理し、主たる成分を含む溶離液を分取した。この溶離液を濃縮し、析出した結晶をろ過して回収し、減圧乾燥して融点140~143℃の結晶を得た。分析の結果、この結晶は、アジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルであった。精製したアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルのGPCチャートを図2に、精製したアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルのジメチルスルホキシド溶液のNMRチャートを図3に示す。

【0042】

カラム : Shim-pack PREP-ODS (島津製作所製)
カラム温度 : 25℃
溶離液 : メタノール/水混合溶媒 (85/15 (w/w%))
溶離液の流速 : 流量3mL/分
検出器 : UV検出器 (254nm)

【0043】

(実施例1~3)

2200mLのバンバリミキサーを使用して、ゴム成分、硫黄、上記製造例で製造した組成物、有機酸コバルト塩、その他の配合剤を表1に示す配合処方で混練り混合して、未加硫のゴム組成物を調製し、以下の方法で耐ブルーム性、ムーニー粘度、配合直後の接着性及び配合ゴム放置後の接着性を測定、評価した。結果を表1に示す。

【0044】

(1) 耐ブルーム性

未加硫ゴム組成物を40℃で7日間保管した後、配合剤がゴム表面に析出したか否かを目視で確認し、以下の基準で判定した。

○ : 表面に配合剤が析出していない。

△ : 表面の一部に配合剤の析出が見られる。

× : 全面に配合剤が析出している。

【0045】

(2) ムーニー粘度

JIS K6300-1:2001に準拠して、ムーニー粘度ML₁₊₄(130℃)を測定した。数値が小さい程、未加硫ゴム組成物の加工性が良好であることを示す。

【0046】

(3) 接着試験

黄銅 (Cu:63質量%、Zn:37質量%) メッキしたスチールコード (1×5構造、素線径0.25mm) を12.5mm間隔で平行に並べ、該スチールコードを上下両側から上記未加硫ゴム組成物でコーティングし、これを直ちに160℃で15分間加硫して、幅12.5mmのサンプルを作製した。次に、ASTM-D-2229に準拠して、該サンプルのスチールコードを引き抜き、ゴムの被覆状態を目視で観察し、被覆率を0~100%で表示して各接着性の指標とした。数値が大きい程、接着性が高く良好であることを示す。なお、初期接着性は、加硫直後に測定した結果であり、湿熱接着性は、加硫後、70℃、100%RH、4日間の湿熱条件下で老化させた後に測定した結果である。

【0047】

(4) 接着安定性試験

上記未加硫状態のスチールコードゴム複合体を、40℃、80%RHの恒温恒湿槽中に7日間放置した後、160℃で15分間加硫して、上記と同様にして初期接着性を測定し、接着安定性の指標とした。

【0048】

(比較例1)

製造例で製造した組成物を配合しない以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0049】

(比較例2)

製造例で製造した組成物の代わりに、レゾルシンを2質量部配合する以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0050】

(比較例3)

製造例で製造した組成物の代わりに、RF樹脂を2質量部配合する以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。なお、RF樹脂は下記の方法で製造した。

【0051】

水 1100g、レゾルシン 1100g (10mol) 及び p-トルエンスルホン酸 1.72g (10mmol) を、冷却器、攪拌装置、温度計、滴下ロート及び窒素導入管を備えた4つ口フラスコに仕込み、70℃まで昇温した。次に、37%ホルマリン溶液477g (5.9mol) を2時間かけて滴下し、そのままの温度で5時間保持し、反応を完結させた。反応終了後、10%水酸化ナトリウム水溶液4gを加えて中和した後、冷却器をディーンスターク型還流器に代え、水を留去しながら150℃まで昇温し、更に20mmHgの減圧下で1時間かけて水を除去し、RF樹脂を得た。得られたRF樹脂は、軟化点が124℃であり、残存レゾルシン量が17%であった。

【0052】

(比較例4)

実施例1のゴム配合において製造例で製造した組成物の配合量を12質量部に変更する以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物を調製し、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|------|---------------------------|------|------|------|------|-------|------|------|
| 配合 | 天然ゴム | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | カーボンブラック(N326) | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| | 硫黄 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 亜鉛華 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 加硫促進剤 *1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 老化防止剤 *2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| | 有機酸コハルト塩 *3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | 供試組成物 | 製造例 | 製造例 | 製造例 | - | レゾルシン | RF樹脂 | 製造例 |
| | | | | | | | | |
| | | 2 | 0.5 | 8 | - | 2 | 2 | 12 |
| 評価結果 | 耐ブルーム性 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | △ | △ |
| | ML ₁₊₄ (130°C) | 77.1 | 73.1 | 78.8 | 73.5 | 81.9 | 82.5 | 82.7 |
| | 初期接着性 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | 湿熱接着性 | 90 | 70 | 95 | 30 | 90 | 50 | 75 |
| | 接着安定性 | 100 | 100 | 95 | 100 | 70 | 75 | 80 |

【0054】

*1 N,N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド、大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクセラーDZ。

*2 N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、大内新興化学工業(株)製、商品名:ノクラック6C。

*3 OMG製、商品名:マノボンドC22.5、コバルト含有率=22.5質量%。

【0055】

表1から、実施例1～3のゴム組成物は、耐ブルーム性に優れ、比較例1に比べてムーニー粘度の上昇が抑制されており、初期接着性及び湿熱接着性が高い上、接着安定性も良好であった。

【0 0 5 6】

一方、レゾルシンを含む比較例 2 のゴム組成物は、耐ブルーム性が悪く、比較例 1 に対するムーニー粘度の上昇幅が大きく、また、接着安定性も低かった。また、R F 樹脂を含む比較例 3 のゴム組成物は、耐ブルーム性が実施例に比べて劣り、比較例 1 に対するムーニー粘度の上昇幅が大きく、また、湿熱接着性が低い上、接着安定性も低かった。

【0 0 5 7】

なお、製造例で製造した組成物を 12 質量部含む比較例 4 のゴム組成物は、耐ブルーム性が実施例に比べて劣り、比較例 1 に対するムーニー粘度の上昇幅が大きく、接着安定性も実施例に比べて劣っていた。従って、上述した組成物の配合量は、ゴム成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 10 質量部の範囲である必要がある。

【図面の簡単な説明】

【0 0 5 8】

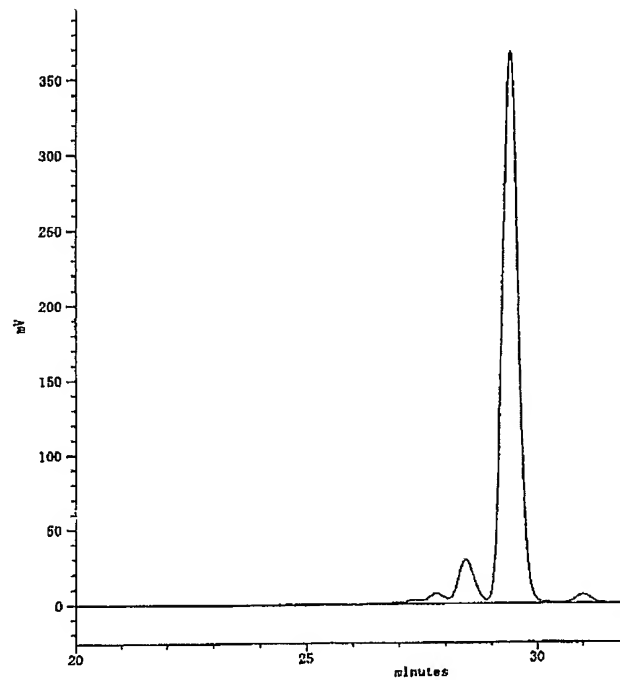
【図 1】製造例で合成した組成物の G P C チャートを示す図である。

【図 2】製造例で合成した組成物を液体クロマトグラフィーで分取し、精製したアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルの G P C チャートを示す図である。

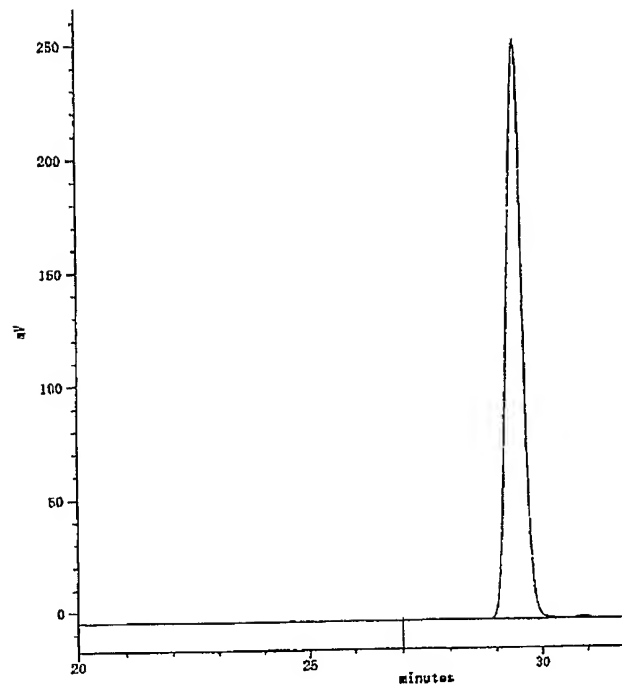
【図 3】製造例で合成した組成物を液体クロマトグラフィーで分取し、精製したアジピン酸ビス(3-ヒドロキシフェニル)エステルのジメチルスルホキシド溶液の N M R チャートを示す図である。

【書類名】 図面

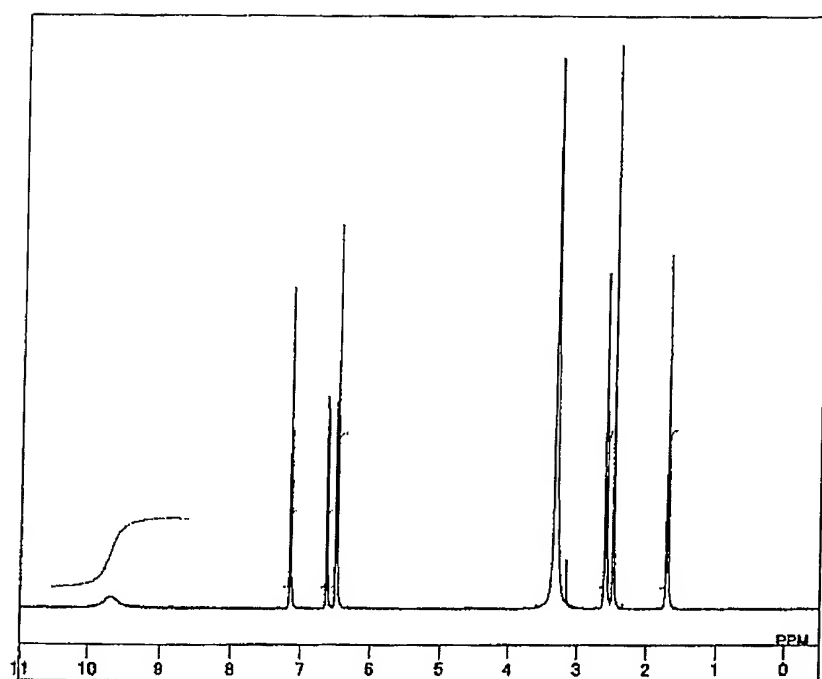
【図 1】



【図 2】



【図 3】



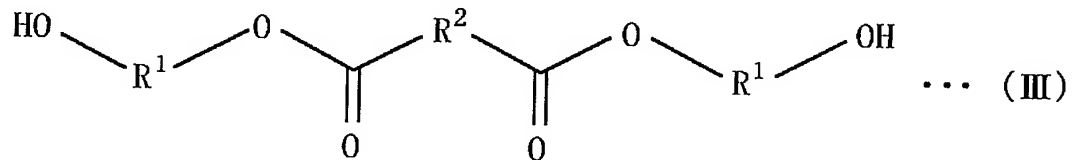
【書類名】要約書

【要約】

【課題】ゴム成分に配合する際の加工性と高い耐湿熱接着性を維持しつつ、レゾルシンや R F 樹脂を配合した際に見られるブルームが抑制されており、経時変化が小さく安定した接着性を発現することが可能なゴム組成物を提供する。

【解決手段】ゴム成分100質量部に対し、硫黄1～10質量部と、下記式(III)：

【化1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数2～12の2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を表す)で表される化合物0.1～10質量部とを配合する。

【選択図】なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 0 6 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 7 8]

| | |
|----------|-------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号 |
| 氏 名 | 株式会社ブリヂストン |

特願 2 0 0 4 - 0 7 0 6 6 3

ページ： 2/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社